

prt full image

1/1 JAPIO - (C) JPO & Japio

PN - JP1036688 A 890207

AP - JP19020787 870731

TI - PRODUCTION OF OIL HAVING HIGH AROMATIC GROUP CONTENT

PA - (330259) NIPPON MINING CO LTD

PAC - JP

IN - SHIMOMA YUETSU; KATO YUTAKA; KAWAKAMI YOSUMI

AB - PURPOSE: To obtain a large amount of the titled colorless oil, useful as an oil for refrigerator and an electrically insulating oil, having excellent low- temperature fluidity, solubility and stability in high yield, by treating an extract prepared as a by-product in purifying process of lubricating oil with an alkali solution.

- CONSTITUTION: A lubricating oil component collected from crude oil or a deasphalted oil obtained by treating the distillation residue of crude oil is extracted with a solvent such as furfural, phenol or N-methylpyrrolidone having selective affinity for aromatic hydrocarbons. The prepared extract is treated with an aqueous solution of an alkali or an organic alkali solution (e.g. solution of an alkali in alcohol, acetone or glycerin) to give the aimed oil. The oil is useful as a solvent for slightly soluble additives such as an extending agent for white rubber, an improver for cetane number and an anti-foaming agent besides the uses mentioned in the purpose.

SO - 890524 C-599 VOL.13 NO.224 PP.70

IC1 - IPC[4]

- C10G-053/12

IC2 - C10G-067/10

JC - 14.6 ORGANIC CHEMISTRY : Liquid fuel, oils and fats

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-36688

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和64年(1989)2月7日

C 10 G 53/12
67/108519-4H
8519-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称 高芳香族含有油の製造方法

① 特 願 昭62-190207

② 出 願 昭62(1987)7月31日

⑦ 発 明 者 下 間 祐 悦 秋田県男鹿市船川港船川字芦沢162番地の1 日本鉱業株式会社船川製油所内

⑧ 発 明 者 加 藤 豊 秋田県男鹿市船川港船川字芦沢162番地の1 日本鉱業株式会社船川製油所内

⑨ 発 明 者 川 上 与 寿 美 秋田県男鹿市船川港船川字芦沢162番地の1 日本鉱業株式会社船川製油所内

⑩ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区赤坂1丁目12番32号

⑪ 代 理 人 弁理士 並川 啓 志

明 細 書

1. 発明の名称

高芳香族含有油の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 原油から採取した潤滑油留分、又は原油の蒸留残渣を脱れき処理した脱れき油を芳香族炭化水素に対して選択的に親和性を有する溶媒で抽出処理したエキストラクトを、アルカリ水溶液もしくは有機アルカリ溶液で処理することを特徴とする高芳香族含有油の製造方法。

(2) アルカリ水溶液での処理が、当該アルカリ水溶液との混合接触後に層分離することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高芳香族含有油の製造方法。

(3) アルカリ水溶液もしくは有機アルカリ溶液での処理が、当該溶液との混合接触後に蒸留分離することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高芳香族含有油の製造方法。

(4) 潤滑油留分又は脱れき油が、あらかじめ水素化処理又は脱ろう処理、或いはこの両方の処理

をしたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高芳香族含有油の製造方法。

(5) 芳香族炭化水素に対して選択的に親和性を有する溶媒が、フルフラール、フェノール、又はN-メチルピロリドンもしくはこれらの2種以上の混合物から選定されるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高芳香族含有油の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、高芳香族含有油の製造方法に係り、特に、潤滑油精製工程で副生するエキストラクトを潤滑油又は溶剤として利用するための製造方法に関する。

〔従来の技術〕

低温における流動性及び良好な溶解性を有する潤滑油或いは高沸点溶剤は、従来、もっぱら、ナフテン基原油から得られるナフテン系基油、又は合成油が用いられている。

しかし、上記ナフテン基原油は、世界的にそ

の生産量が減少し、入手が困難になってきている。一方、後者の合成油は、高価であるという欠点がある。

本出願人は、かかる現状に鑑み、パラフィン基原油或いは混合基原油から得られる潤滑油留分等を溶媒抽出したエキストラクトを再度溶媒抽出したり、冷却して、ラフィネートを得、これを利用する方法を提案した(特公昭61-21510号公報、同61-21511号公報)。
[発明が解決しようとする問題点]

上記方法で得られるラフィネートは、芳香族成分に富み、低温での流動性或いは溶解性に優れているが、安定性に多少欠け、白土処理等の後処理工程が必要となり、さらには着色しているために溶剤として用いるには用途上の制限があった。又、上記方法で得られるラフィネートは、収量が少なく、製造コストが高くなる等の問題があった。

本発明は、かかる問題を解決したもので、本発明の目的は、低温での流動性及び溶解性に優

れた脱れき油をいう。

これらの潤滑油留分及び脱れき油は、そのまま用いても良く、又、必要に応じて、水素化処理、或いは脱ろう処理等を行ったものでも良い。この場合の水素化処理は、通常の潤滑油の精製で行われているもので、例えば、Ni、Co、Mo、W、Ti、V等の1種又は2種以上の約0.1～約10重量%をシリカ、アルミナ、シリカアルミナ等の担体に担持させた触媒を用い、水素圧約30～150kg/cm²(G)、温度約300～450℃、液空間速度0.2～5hr⁻¹で原料油と接触させ、硫黄分が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下となるように行う方法が例示できる。また、上記脱ろう処理も、通常の潤滑油の精製で行われているもので、溶剤脱ろうでも、水素化脱ろうでも良い。溶剤脱ろうは、アセトン又はメチルエチルケトン/トルエンの混合溶剤を上記水素化油又は水素化ラフィネート油と2/1～3/1の容量比に混合したものを-10～-30℃の温度に冷却し、析出する

れると共に、安定性も良く、しかも、ほとんど着色のない高芳香族含有油を大量に、効率良く製造する方法を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

上記問題点を解決するための手段としての本発明は、原油から採取した潤滑油留分、又は原油の蒸留残渣を脱れき処理した脱れき油を芳香族炭化水素に対して選択的に親和性を有する溶媒で抽出処理したエキストラクトに、アルカリ水溶液もしくは有機アルカリ溶液を加えて混合接触させることから成るものである。

本発明における上記原油から採取した潤滑油留分とは、好ましくは、パラフィン基原油又は混合基原油から採取されるもので、これらの原油の常圧蒸留残渣を減圧蒸留した、例えば、常圧換算沸点約250～約400℃、同約350～500℃、及び約450～約650℃の各留分が好適である。

また、上記脱れき油とは、前記常圧蒸留残渣又は減圧蒸留残渣をプロパン等を用いて脱れき

ワックスを濾過して油から分離採取する方法が例示でき、また、水素化脱ろう処理は、合成ゼオライト等の触媒を用いて水素化雰囲気下にワックス分のみを選択的に分解、除去する方法である。これらの水素化処理或いは脱ろうは、どちらか単独でも、両方を並行して処理しても良く、どちらの処理を先に行ってもよい。

尚、特に潤滑油留分及び脱れき油を上記水素化処理し、次いで、脱ろう処理したものを用いると流動点が著しく低下し、高溶解性と相まって冷凍機油や寒温地用の電気絶縁油等に適したものが得られる。

本発明では、上記の方法で処理し、又は処理しない潤滑油留分又は脱れき油を芳香族炭化水素に対して選択的に親和性を有する溶媒、すなわち、芳香族炭素を選択的に抽出する作用を有する溶媒を用いて抽出処理を行う。この溶媒としては、フルフラール、フェノール、N-メチルピロリドン等を例示でき、これらは、単独でも、2種以上混合しても用いることができる。

この溶媒抽出処理は、潤滑油留分又は脱れき油と溶媒とを、60～120℃温度で、溶媒／油の容量比を1／1～3／1として接触させることが良い。この接触により得られるエキストラクト部分から溶媒を回収してエキストラクトを得る。このエキストラクトは、収率が5～30容量%、好ましくは、5～25容量%になるようにすることが好ましい。

このようにして得られるエキストラクトにアルカリ水溶液もしくは有機アルカリ溶液を加える。この場合のアルカリ水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム等の0.5～10重量%の濃度の水溶液を例示し得る。一方、有機アルカリ溶液は、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール、或いはアセトン、グリセリン等のアルカリ可溶溶媒に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム等のアルカリを0.5～10重量%の濃度で

溶解させたものを例示し得る。

これらの溶液の油に対する添加量は、溶液の濃度、油の処理履歴等を勘案して決められるが、一般には、油に対し0.05～100容量%の範囲で適宜選定すると良い。

上記溶液の添加後、水溶液の場合は、特に、充分に攪拌混合するとが好ましく、この場合、室温でも良いが、より高い温度にすると粘度が低下し、混合、接触が行い易くなり好ましい。次いで、水層を層分離する。これにより色相及び酸価等が著しく改善される。

また、上記溶液の添加後、蒸留を行うと、色相及び酸価等が、さらに著しく改善され、より高品位な品質を要求されるところでの使用に達する。この際、水溶液を添加した場合は、水層を層分離した後、蒸留することが好ましいが、水溶液の添加が少量の場合は、層分離なしでそのまま蒸留してもよい。分離しない場合は、水、或いは溶液が先に留出してくるのでこれを回収除去する。蒸留は、減圧蒸留を行った方が、油の分

解、変質等を防ぎ、回収率を高める上で好ましい。減圧度、蒸留温度等は、油種、処理油の使用目的によりに応じ適宜選定される。

以上の方法により得られる高芳香族含有量油は、使用目的に応じて、さらに硫酸等の酸水溶液による中和や白土処理等を行なっても良いことは言うまでもない。

この高芳香族含有量油は、冷凍機油、電気絶縁油、ゴム用、特に白ゴム用伸張剤、セタン価向上剤や消泡剤等難溶解性の添加剤用溶剤等に用いることができる。

【実施例】

実施例1

パラフィン系原油を常圧蒸留した残油を、減圧蒸留し、常圧換算沸点250～400℃の留出油を得た。これをC₆₀-M₆₀系水素化処理用触媒を用い、水素圧100kgf/cm²(G)、温度360～370℃、液空間速度1.0hr⁻¹の条件下に水素化処理し、硫黄分0.1の水素化油を得た。

これを回転板式向流接触抽出装置を用いて、

上記水素化油に対し180容量%のフルフラールで、45℃の温度で接触し、抽出した。

得られたエキストラクト部分からフルフラールを除去し、エキストラクトを得た。

このエキストラクトに3%ボーマの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、攪拌混合した。静置後層分離して、性状を測定した。この場合の添加混合の条件を第1表に、また、層分離後の油の性状を第2表に示した。

次に、層分離後の液を2mmHgに減圧して蒸留し、減圧蒸留の初留から90%留出分を採取し、この留分について性状を測定し、この結果を第2表に示した。尚、エキストラクト及びこれに水酸化ナトリウム水溶液の添加を行わずに同様に減圧蒸留して得た初留から90%留出分についても測定し、この結果も併せて第2表に記載した。

(以下余白)

第1表

実験 No.	1	2	3	4
NaOH添加量(Vol%)	3	5	30	30
処理温度(℃)	85	85	85	85
処理時間(分)	30	30	30	90

この第2表の結果から明らかなように、本発明の方法によって得られる油は、色相及び酸価が著しく改善され、また、高芳香族含量油であり、白ゴム用伸張剤、セタン値向上剤や消泡剤等難溶解性の添加剤用清剤等に適していることが分かる。

(以下余白)

第2表

実験No.	NaOH添加量分		NaOH添加量分				エキストラクト	NaOH添加なし蒸留
	2	4	1	2	3	4		
比重(15/4℃)	0.9291	0.9288	0.9283	0.9274	0.9273	0.9274	0.9291	0.9274
色相(ASTM)	L2.0	L0.5	L1.5	L1.0	L1.0	L1.0	L5.0	L2.0
酸価 (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.003	0.003	0.003	0.003	0.06	0.03
n-d-H分析								
芳香族(%)	36.5	36.3	36.5	36.7	36.6	36.5	36.5	36.6
ナフテン(%)	17.0	17.2	19.2	18.3	18.3	18.7	17.0	18.8
パラフィン(%)	46.5	46.5	44.3	45.0	45.1	44.8	46.5	44.6

実施例2

実施例1と同様の方法で得たエキストラクトに、イソプロピルアルコール100mlに水酸化ナトリウムを5.5g溶解した溶液を0.1容量%添加し、4mmHgで減圧蒸留した。この蒸留の初留から70%までの留分を得、性状を測定した結果、第3表の通りであった。

第3表

比重(15/4℃)	0.9275
粘度(cst)	
40℃	6.945
100℃	1.927
色相(ASTM)	L1.5
硫黄分(%)	0.08
流動点(℃)	-10
アニリン点(℃)	22.8
熱安定性(色)	
140℃X12hr	L4.5
140℃X24hr	L6.5
屈折率(20℃)	1.5243
n-d-H分析	
芳香族(%)	36.8
ナフテン(%)	19.7
パラフィン(%)	43.5

この結果から明らかなように、本発明の方法によって得られる油は、色相及び熱安定性に優れ、また、高芳香族含量油であり、白ゴム用伸張剤、セタン値向上剤や消泡剤等難溶解性の添加剤用清剤等に適していることが分かる。

実施例3

パラフィン系原油を常圧蒸留した残油を、減圧蒸留し、常圧換算沸点250~400℃の留出油を得た。

これを回転板式向流接触抽出装置を用いて、上記留出油に対し180容量%のフルフラールで、45℃の温度で接触し、抽出した。

得られたエキストラクト部分からフルフラールを除き、エキストラクトを得た。

このエキストラクトに3%ボーマの水酸化ナトリウム水溶液をエキストラクトに対し、3容量%添加して、85℃の温度で、30分間攪拌混合した。静置後層分離し、2mmHgに減圧して蒸留し、減圧蒸留の初留から90%留出分を採取し、この留分について性状を測定し、この結

果を第4表に示した。尚、エキストラクト及びこれに水酸化ナトリウム水溶液の添加を行わずに同様に減圧蒸留して得た初留から90%留出分についても測定し、この結果も併せて第4表に記載した。(以下余白)

第4表

	NaOH添加	NaOH添加 なし	エキスト ラクト
比重(15/4℃)	0.9715	0.9750	0.9751
色相(ASTM)	L 1.5	L 5.0	8.0 ↑
酸 価 (mgKOH/g)	0.003	0.03	0.06
n-d-M分析			
芳香族(%)	43.6	43.5	43.7
ナフテン(%)	9.9	10.0	9.5
パラフィン(%)	46.5	46.5	46.8

本発明の方法によって得られる油は、色相及び酸価が著しく改善され、また、高芳香族含量油であり、白ゴム用伸張剤、セタン値向上剤や消泡剤等難溶解性の添加剤用溶剤等に適していることが分かる。

実施例4

実施例1に記載した方法と同様の方法で得られた水酸化油にトルエン/メチルエチルケトン

(50/50容量比)の混合溶剤を油1容量部に対し2容量部加え、-30℃まで冷却し、析出したワックス分を濾過し、脱ろう油を得た。この脱ろう油は、流動点-27.5℃であった。

次に、回転板式向流接触抽出装置により、上記脱ろう油に対し180容量%のフルフラールで、45℃の温度で接触し、抽出した。

得られたエキストラクト部分からフルフラールを除去し、エキストラクトを得た。

このエキストラクトに3%ボーマの水酸化ナトリウム水溶液を添加して、攪拌混合し、静置後、層分離して、2mmHgに減圧して蒸留した。減圧蒸留の初留から90%留出分を採取し、性状を測定した。この結果を第5表に示した。尚、水酸化ナトリウム水溶液の添加を行わずに同様に減圧蒸留した初留から90%留出分についても性状を測定し、この結果も併せて第5表に記載した。

第5表

	NaOH添加	NaOH添加 なし
比重(15/4℃)	0.9323	0.9327
流動点(℃)	-35.0	-35.0
粘度(40℃, cst)	6.425	6.430
硫黄分(wt%)	0.03	0.03
窒素分(ppm)	13	15
色相(ASTM)	L 1.5	8.0 ↑
酸 価 (mgKOH/g)	0.003	0.02
n-d-M分析		
芳香族(%)	40.2	40.4
ナフテン(%)	19.2	19.0
パラフィン(%)	40.6	40.6

この結果から明らかなように、本発明の油は、流動点、色相及び酸価が著しく低く、しかも芳香族に富んでおり、冷凍機油や寒冷地用の電気絶縁油として適していることが分かる。

〔発明の効果〕

本発明は、エキストラクトをアルカリ水溶液もしくは有機アルカリ溶液で処理したため、低温での流動性及び溶解性に優れると共に、安定性も良く、しかも、ほとんど着色のない、冷凍機油、電気絶縁油、ゴム用、特に白ゴム用伸張剤、セタン値向上剤や消泡剤等難溶解性の添加剤用溶剤等に用いることができる高芳香族含有油を大量に、効率良く製造できるという効果を奏する。

特許出願人 日本鉱業株式会社

代理人 弁理士(7569)並川啓志